

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **63-057535**(43)Date of publication of application : **12.03.1988**

(51)Int.Cl.

**C07B 43/06
C07C102/08
C07C103/167
// B01J 23/34**(21)Application number : **61-201646**(71)Applicant : **mitsui toatsu chem inc.**(22)Date of filing : **29.08.1986**(72)Inventor : **HONDA TADATOSHI****(54) IMPROVED PRODUCTION OF AMIDE COMPOUND****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the titled compound stably and in high yield, by reacting a nitrile compound with water by the use of a catalyst which is obtained by reducing a hexavalent manganese salt with a hydrohalogenic acid, has low variability of performance of manganese oxide catalyst and improved performance.

CONSTITUTION: Manganese oxide which is obtained by reducing an aqueous solution of a hexavalent manganese salt (preferably alkali metallic salt of permanganic acid) by dripping an aqueous solution of a hydrohalogenic acid is used as a catalyst and a nitrile compound (e.g. acetone cyanhydrin, etc.) shown by formula $RC\equiv N$ (R is alkyl, cycloalkyl, aryl, alkenyl, heterocyclic, etc.) is reacted with water in liquid phase to give an amide compound (e.g. α -hydroxyisobutylamide, etc.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57535

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月12日

C 07 B 43/06

7457-4H

C 07 C 102/08

8519-4H

103/167

8519-4H

// B 01 J 23/34

Z-7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 アミド化合物の改良された製造方法

⑯ 特 願 昭61-201646

⑰ 出 願 昭61(1986)8月29日

⑱ 発 明 者 本 多 忠 敏 神奈川県平塚市ふじみ野2-8-4

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

アミド化合物の改良された製造方法

2. 特許請求の範囲

1) ニトリル化合物と水とを液相で反応させてアミド化合物を製造するに際し、七価のマンガン塩をハロゲン化水素酸で還元して得たマンガン酸化物を触媒として使用することを特徴とするアミド化合物の改良された製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アミド化合物の製造方法に関する。さらに詳しくは、ニトリル化合物と水とを液相で反応させてアミド化合物を製造する方法に関するものである。

(従来技術およびその問題点)

アミド化合物は、相応するニトリル化合物と水との反応で製造できることは公知であり、この反応に有効な触媒が種々知られている。米国特許第3,366,639号に開示されているマンガン酸化物も

その一つである。ニトリル化合物の水和反応に多用される銅含有触媒がアセトンシアニドリンなどのα-ヒドロキシニトリル化合物の水和にまったく不十分な成績しか与えないのに反して、マンガン酸化物は西ドイツ特許第1593320号に開示されているようにα-ヒドロキシニトリル化合物の水和に対しても、かなりの成績を与えるという特徴がある。

マンガン酸化物は、例えば Zeits. anorg. allg. Chem. 309巻1-36頁および 121-150頁に記載の方法で製造される。マンガン酸化物として多くの種類が知られているが、結晶性の悪いδ-体が特に好ましいとされている。δ-体は主として中性ないしはアルカリ性の領域で20-100℃で七価のマンガン化合物を還元してえられる。

七価のマンガン化合物としては、通常、過マンガン酸塩類が使用される。還元剤としては、米国特許第3,366,639号または特開昭52-222号などにも述べられているように、通常、二価のマンガン塩、例えば、硫酸マンガン等が多用されている。

しかし、これら二価のマンガン塩を還元剤として用いた場合、特開昭52-222号にも記載されているように、西ドイツ特許第1593320号に開示されているようなニトリル化合物の水和に活性なマンガン酸化物触媒を製造するには、特別な熟練を必要とし、しかもバッチ毎に得られる触媒の性能が異なるという問題がある。すなわち、後述の比較例2からも明らかなように、得られる触媒の性能のバラツキが大きい上に、活性も低いという問題である。

(問題点を解決するための手段)

本発明者はマンガン酸化物触媒のかかる問題を取り除くべく検討をおこなった結果、七価のマンガン塩をハロゲン化水素酸で還元すると、得られたマンガン酸化物触媒の性能のバラツキが少なくなり且つ性能が向上することを見出し本発明に到った。

すなわち、本発明の方法はニトリル化合物と水とを液相で反応させてアミド化合物を製造するに際し、七価のマンガン塩をハロゲン化水素酸で還

元が速やかに進むので好ましい。ハロゲン化水素酸としては、通常、塩酸が用いられる。

本発明の方法は、液相で行われ、バッチ方式または流過方式のいずれの方式でも実施できる。

触媒は懸濁床、移動床または固定床として使用される。

反応温度は、通常 30-300 °C の範囲、好ましくは、50-150 °C の範囲である。

反応圧力は、反応温度で反応物が液相を保てるに十分な圧力であればよい。

反応溶媒は、通常、水が用いられるが、アルコール類、エーテル類、炭化水素類、あるいはハロゲン化炭化水素類でもよい。

ニトリル化合物としてアセトンシアンヒドリンを用いる場合は、反応溶媒としてアセトンを添加することが好ましい。特開昭52-222号にも開示されているが、反応溶媒としてアセトンを添加すると、目的物である α -ヒドロキシイソブチルアミドの収率が向上する。

(実施例)

元して得たマンガン酸化物を触媒として使用することにより、安定して高収率でアミド化合物を製造する方法である。

本発明の方法で使用されるニトリル化合物は一般式 $RC\equiv N$ (式中、Rはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルカリール、アラルキルまたは複素環式のもので、それぞれさらにハロゲン、アルコキシ、ニトロ、エステル、ケトンおよび酸基などを置換基として持っていて、あるいは持っていないでもよい。) で表わされる。また、ポリニトリル類もまた本発明の方法で使用される。

本発明の方法で使用されるマンガン酸化物は七価のマンガン塩をハロゲン化水素酸で還元して得たマンガン酸化物であり、無水または水和されたもののどちらでもよい。七価のマンガン塩としては、通常、過マンガン酸のアルカリ金属塩が用いられる。還元の方法は、七価のマンガン塩水溶液に、ハロゲン化水素酸水溶液を滴下する方法が用いられる。その時、液温は 40 °C 以上とすると、

以下、比較例および実施例を用いて本発明の方法を具体的に説明する。

比較例 1

6.32 g の過マンガン酸カリウムと 0.01 g の苛性ソーダを 100 g の水に溶解し、80 °C に加温した。13.4 g の硫酸マンガシ 2 水塩を 100 g の水に溶解し、少量ずつ過マンガン酸カリウム溶液に添加した。得られた沈殿をろ過し、充分に水洗してマンガン酸化物を得た。このマンガン酸化物を 110 °C で恒量となるまで乾燥して触媒 A とした。まったく同様の操作により触媒 B、C、D を得た。

実施例 1

15.8 g の過マンガン酸カリウムと 11.5 g の苛性カリを 100 g の水に溶かし、80 °C に加温した。1 規定の塩酸水溶液を 100 g 少量ずつ滴下して得られた沈殿をろ過し、充分に水洗してマンガン酸化物を得た。このマンガン酸化物を 110 °C で恒量となるまで乾燥して触媒 E とした。まったく同様の操作により触媒 F、G、H を得た。

比較例 2

比較例1で得た触媒を用いてニトリルの水和反応を行った。

4本の100CC.の還流器付きガラス製反応フラスコにそれぞれアセトンシアニドリンを10gとアセトン 2gと水40g、および触媒A、B、Cまた各々に上記触媒を3g入れて攪拌下60℃で4時間反応させた。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した。触媒Aを用いた時には、 α -ヒドロキシイソブチルアミドが収率10.5%で、触媒B、CまたはDを用いた時には、それぞれ、4.6%、8.4%、2.9%で生成していることが判った。

実施例2

実施例1で得た触媒を用いて比較例2とまったく同様にしてニトリルの水和反応を行った。

触媒E、F、GまたはHを用いた場合、それぞれ、 α -ヒドロキシイソブチルアミドが収率85.7%、90.7%、89.0%、89.2%で生成していることが判った。

(発明の効果)

比較例2では、 α -ヒドロキシイソブチルアミ

ドの収率が2.9～10.5%と低いうえに、活性のバラツキが3.6倍と大きいのに引き換え、実施例2では、収率が85.7～90.7%と高く、活性のバラツキも1.1倍と小さい。還元剤をハロゲン化水素酸とすることによる効果が著しいことが判る。

特許出願人 三井東洋化学株式会社